

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-248712

(43)Date of publication of application : 17.10.1988

(51)Int.Cl.

C01B 33/12

C01B 33/18

C08K 7/20

C08K 7/20

C09C 1/30

(21)Application number : 62-077589

(71)Applicant : DENKI KAGAKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 01.04.1987

(72)Inventor : IIDA TATSURO
CHIBA TAKASHI

(54) INORGANIC FILLER AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce an inorg. filler having no acute angles and improving the flowability and moldability of its resin compound by heat treating a pulverized product of molten silica under special conditions.

CONSTITUTION: Natural silica, rock crystal or synthesized silica powder is melted until the crystal content is reduced to $\leq 0.2\%$. The resulting molten silica is pulverized to $\leq 149\mu\text{m}$ max. particle size and the pulverized product is passed through a flame kept at a temp. above the m.p. of silica at a concn. of 6W20kg powder in the flame per 1Nm³ combustible gas to obtain an inorg. filler made of siliceous powder having $\leq 149\mu\text{m}$ max. particle size, 1W50 μm average particle size, $\leq 10\text{m}^2/\text{g}$ specific surface area and $\leq 0.2\%$ crystal content. The inorg. filler has no acute angles.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-248712

⑤ Int. Cl.⁴

C 01 B 33/12

C 08 K 33/18

C 08 K 7/20

C 09 C 1/30

識別記号

CAM
KCL
PAP

庁内整理番号

Z-7918-4G

E-7918-4G

A-6845-4J

6770-4J

④ 公開 昭和63年(1988)10月17日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑥ 発明の名称 無機質充填剤及びその製法

⑪ 特 願 昭62-77589

⑫ 出 願 昭62(1987)4月1日

⑬ 発 明 者 飯 田 達 郎 福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株式会社大牟田工場内

⑭ 発 明 者 千 葉 尚 福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株式会社大牟田工場内

⑮ 出 願 人 電気化学工業株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

明 細 書

1. 発明の名称

無機質充填剤及びその製法

2. 特許請求の範囲

(1) 熔融シリカ粉砕物の熱処理物からなり、結晶含有率0.2%未満で実質的に鋭利な角を有しないシリカ質粉末からなることを特徴とする無機質充填剤。

(2) シリカの融点以上の温度に保たれた火炎中に熔融シリカの粉砕物を含じん濃度(火炎中の粉末量kg/可燃ガス量Nm³)が6を超え20以下になるようにして通過させて熱処理することを特徴とする結晶含有率0.2%未満で実質的に鋭利な角を有しないシリカ質粉末からなる無機質充填剤の製法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、無機質充填剤、詳しくは半導体等の電子部品の封止材、絶縁基板、放熱シートなどを製造する際に使用される樹脂組成物に通じた無機

質充填剤に関するものである。

(従来の技術)

半導体等電子部品の封止は樹脂封止が主流であるが電子部品の発熱を放散させるために熱伝導性が良好であること、また、電子回路を正常に保つ為に熱膨張率が低いことなどが封止材に要求される。そこで通常は無機質充填剤を樹脂に添加することがなされており、最も一般的にはシリカ質粉末が用いられている。シリカ^①粉末としては、通常、珪石あるいは水晶を熔融、インゴット化した後、粉砕、分級工程等を経て粒度調整された熔融シリカ粉末が用いられる。しかしながら、粉砕されている為、粒子は鋭利な角を有しており、それ故、樹脂が^②高充填した場合、樹脂の流動性と成形性が低下し封止材としての機能を示すに十分な量を充填することができない。しかも、素子表面やワイヤー等への損傷の恐れもある。これらの欠点をカバーするものとして、球状タイプの熔融シリカ粉末が知られている(特開昭58-138740号公報)。

球状タイプを得る場合は、粒度調整された珪石粉等を、炭化水素、水素等の可燃ガスと酸素等支燃ガスの混合ガスから得られる高温の火炎中に通過させる方法が一般的であるが、真球に近いような球形度の良好なものを得るには（火炎中の粉末量(kg)/可燃ガス量(Nm³)の比(以下、含じん濃度という)を極力小さくして粒子に多大な熱量を与える必要がある)ので生産性が極めて悪く経済的でない。それ程の球形度を要求せず、単に実質的に鋭利な角をなくしたような形状のものも充填剤として知られている(特開昭61-64754号公報)。この場合は、火炎中の含じん濃度を大きくすることが可能であるが、未溶融の結晶質部分が非定量的に残存し、封止材の熱伝導性と熱膨張率が不安定になるという問題がある。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明者は、上記の欠点を解決することを目的として種々検討した結果、生産性と経済性が良好でしかも真球に近い形状の充填剤と同等の封止特性が得られる無機質充填剤を開発し本発明を提供

のようにすぐれた特性を有する無機質充填剤を生産性よく製造できるという効果がある。

本発明において、結晶含有率はX線回折によるα-石英のピーク強度比から求められ、また、実質的に鋭利な角を有しないとは、粉碎によつて角ばつた部分が滑らかになつてゐることを意味し、必ずしも球状であることは要しない。

本発明の無機質充填剤の粒度分布や比表面積については特に限定されたものではないが、最大粒径が149 μm以下で平均粒径が1~50 μm好ましくは4~35 μm、比表面積は10 m²/g以下であることが望ましい。

次に、本発明の無機質充填剤の製法について説明する。

原料としては、天然の珪石、水晶等や合成法で得られたシリカ粉末を結晶部分の含有率が0.2%未満になるまで溶融してなるインゴットを粉碎し必要に応じて分級したものが使用される。溶融シリカ粉碎物の好ましい最大粒径は149 μm以下である。次いで、この粉碎物を火炎中を通過させ

するに至つたものである。

(問題点を解決するための手段)

すなわち、本発明は、溶融シリカ粉碎物の熱処理物からなり、結晶含有率0.2%未満で実質的に鋭利な角を有しないシリカ質粉末からなることを特徴とする無機質充填剤、及びシリカの融点以上の温度に保たれた火炎中に溶融シリカの粉碎物を含じん濃度(火炎中の粉末量kg/可燃ガス量Nm³)が6を超え20以下になるようにして通過させて熱処理することを特徴とする結晶含有率0.2%未満で実質的に鋭利な角を有しないシリカ質粉末からなる無機質充填剤の製法である。

以下、本発明についてさらに詳しく説明する。

本発明の無機質充填剤は、溶融シリカ粉碎物の熱処理物であつて結晶含有率が0.2%未満で実質的に鋭利な角を有しないシリカ質粉末からなるものである。このような条件を満たすことによつて実施例で示すとおり、従来の真球に近い形状のシリカ質粉末と同等の特性を備えた封止材料を製造することができる。従つて、本発明によれば、そ

て鋭利な角を有しない粉末にするのであるが、本発明の無機質充填剤の形状としては必ずしも真球に近いような球形度の良好なものである必要はなく、単に鋭利な角がとれて滑らかになつた程度でよい。従つて、火炎としては溶融シリカの融点以上の温度を確保していればよく、例を挙げると、水素やプロパン等の可燃ガスと空気や酸素等の支燃ガスの混合ガスを燃焼することにより得られる。また、溶融シリカ粉碎物の供給量については特に限定はないが含じん濃度が6を超える範囲であればよく、具体的には6を超えて20以下であることが好ましい。6以下であると鋭利な角を単に滑らかにする程度の形状のものを得る場合、生産性と経済性において不利であり、また、20よりも大きいと鋭利な角が残存するので好ましくない。

本発明の無機質充填剤の使用量は、一般には樹脂100重量部に対して150~450重量部程度である。樹脂としては、エポキシ、フェノール、アクリル、ポリエステル、ABSなどの熱硬化性、熱可塑性樹脂、ならびにシリコーンゴム、フッ素

樹脂、エチレンプロピレンなどのゴムが使用される。これらの中、半導体封止用樹脂としては、エポキシ樹脂、具体的には、ビスフェノールA型、フェノールノボラック型、クレゾールノボラック型等のエポキシ樹脂が好ましく、特に不純物や加水分解性塩素の少ないものがより望ましい。エポキシ樹脂を使用する際の硬化剤としては、例えば、フェノールノボラック樹脂やクレゾールノボラック樹脂などのフェノール系硬化剤、アミン系硬化剤あるいは酸無水物硬化剤などが使用される。

なお、本発明の無機質充填剤を樹脂に配合する際、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどのシランカップリング剤、イミダゾールなどの硬化促進剤、臭素化エポキシ樹脂や三酸化アンチモンなどの離熱化剤、カーボンブラックなどの顔料、モンタナワックスやカルナバワックスなどの離型剤を必要に応じて添加することができる。

また、本発明の無機質充填剤は単独で使用することはもちろん、粉碎タイプの溶融シリカ粉末や結晶質シリカ粉末、球形度の良好な球状溶融シリ

カ粉末と併用して樹脂に配合することも可能である。

(実施例)

次に本発明を実施例をあげてさらに具体的に説明する。

実施例1～5

無機質充填剤の製造

天然珪石の粗砕物(10～30 μ m)を水素-酸素炎で加熱溶融してインゴット状にした後、粗砕・微粉碎・分級を経て所定の粒度分布を有する溶融シリカ粉碎物を準備した。X線回折により結晶質部分の含有率を調べたところ、0.2%未満であつた。また、SEMで形状を観察したところ鋭利な角があることが認められた。

次にこれらの粉碎物を、水素-酸素炎中に第1表に示した含じん濃度の条件で投入した。その後、篩により149 μ mより大きい粒子を除去して無機質充填剤A～Dを得た。

一方、原料として、天然珪石の粗砕物のかわりに四塩化珪素を加水分解して得られた合成シリカ

粉末を用いたこと以外は同様にして無機質充填剤Bを製造した。

これらの充填剤について、結晶部分の含有率をX線回折で、粒子の長径/短径比及び鋭利な角の有無の確認をSEM写真による観察で、また平均粒径をレーザー回折式粒度分布測定装置で各々測定した。それらの結果を第1表に示す。

エポキシ樹脂組成物の作製

エポキシ当量230のクレゾールノボラック樹脂85重量部に対し臭素化エポキシ樹脂15重量部、フェノールノボラック樹脂50重量部、2-ウンデシルイミダゾール5重量部、カルナバワックス2.5重量部、カーボンブラック1重量部、三酸化アンチモン10重量部からなる組成物に第1表のA～Bに示す無機質充填剤を350重量部加えた後ミキサーで混合し、さらにロールで混練り後冷却し、粉碎して5種類の成形材料を製造した。

次に、これらの成形材料について次に示す評価試験を実施した。それらの結果を第2表に示す。

1) 流動性(スパイラルフロー)

BBMI規格に準じた金型を使用し成形温度160 $^{\circ}$ C、成形圧力70kg/cm²で測定した。この値は大きいほど成形性が優れていることを示すものである。

2) 耐ヒートショック性

アイランドサイズ4 \times 7.5mmの16ピンリードフレームを各組成物によりトランスファー成形し、その16ピンDIP型成形体を-196 $^{\circ}$ Cの液体と+260 $^{\circ}$ Cの液体に30秒ずつ浸漬を繰り返した際の成形体表面のクラックの発生率を試料数50個から求めた。

3) 信頼性

断線及びリーク電流測定用に設計した半導体素子に樹脂組成物をトランスファーモールドにより被覆し、それを125 $^{\circ}$ C、2.5気圧の水蒸気加圧下で、電極間に20Vのバイアス電流をかけ、200時間までのアルミニウム線オープン不良率(断線率)とリーク不良率(アルミニウム線間の漏れ電流値が10 μ A以上になつた率)を測定することにより信頼性の評価を行

なつた。この際、オープン不良率は被評価個数50個中の不良個数から、またリーク不良率は25個中の不良個数から各々求めた。これらの不良率は値が小さいほど好ましいことを示すものである。

4) 応力評価

半導体素子にかかる内部応力を評価するためビエゾ抵抗素子（応力により抵抗値の変化するビエゾ抵抗を半導体チップに形成したもの）を16ピンDIP型ICフレームにセットし、各組成物でトランスファー成形し、素子にかかる応力を抵抗変化により測定した。

比較例1～3

第1表のF～Hに示した無機質充填剤について実施例と同様にして3種類の成形材料を製造した。充填剤のF～Hは天然珪石を原料として第1表の条件で製造したものであり、FとGは鋭利な角を有しない無機質充填剤、Hは鋭利な角を有する無機質充填剤である。これらの評価結果を第2表に示す。

第1表

種 類	出発原料	熔融シリカ粉砕物の粒径(μm)		含じん濃度 (kg/Nm^3)	熱処理後の無機質充填剤の特性			
		平 均	最 大		結晶含有率(%)	長径/短径	鋭利な角の有無	平均粒径(μm)
本 発 明 品	A 天然珪石	19.5	149	6.5	0.1	1.2	無	20.0
	B 天然珪石	21.3	149	10.0	0.1	1.5	無	20.5
	C 天然珪石	20.0	149	17.0	0.1	1.8	無	20.5
	D 天然珪石	30.5	149	10.0	0.1	1.7	無	31.0
	E 合成シリカ	21.5	149	6.5	<0.1	1.2	無	21.0
比 較 例	F 天然珪石	-	-	1.3	0.1	1.2	無	20.0
	G 天然珪石	-	-	2.0	0.5	1.3	無	22.0
	H 天然珪石	25.0	149	21.0	0.1	1.8	有	25.0

第2表

種別	種類	スパイラルフロー (インチ)	ヒートショック性(クラック発生率%)		信頼性(不良率%)		内部応力 (kg/mm ²)
			120サイクル	150サイクル	リーフ	オープン	
実施例	1	A	41.9	0	0	0	13.6
	2	B	40.0	0	0	0	14.0
	3	C	39.0	0	0	0	14.8
	4	D	39.0	0	0	0	14.8
	5	E	42.0	0	0	0	13.7
比較例	1	F	42.0	0	0	0	13.7
	2	G	40.0	10	14	7	15.0
	3	H	27.3	0	30	16	20.4

第2表の結果から、本発明の無機質充填剤(A～E)を用いた封止材用樹脂組成物の特性(実施例1～5)は、従来の真球に近い形状の充填剤(F)を用いた特性(比較例1)とはほぼ同等であることがわかる。従つて、第1表に示すとおり、本発明の無機質充填剤は含じん濃度を高くして生産することができるので生産性が向上する。また、比較例2のように結晶含有率が0.2%以上であつたり比較例3のように鋭利な角を有するものであつては、良好な封止材用樹脂組成物を製造することはできない。

(発明の効果)

本発明によれば、従来のように真球に近い形状としなくてもそれと同等のすぐれた特性を示す封止材用樹脂組成物を製造することができるので、充填剤の生産性が高まり取扱い性が容易となる効果を奏する。

特許出願人 電気化学工業株式会社